

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭58-139799

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 02 F 11/14  
B 01 D 21/01

識別記号  
1 0 7

庁内整理番号  
7404-4D  
6525-4D

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月19日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

## ⑭ 汚泥脱水剤

川越市新宿町 6-23-37

⑮ 特 願 昭57-23089

⑯ 出 願 昭57(1982)2月16日

⑰ 発 明 者 渡辺実

⑱ 出 願 人 栗田工業株式会社

大阪市東区北浜 2 丁目15番地の  
1

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

汚 泥 脱 水 剤

## 2. 特許請求の範囲

- (1) ポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物と、アニオン性有機高分子凝集剤とを有効成分として含有することを特徴とする汚泥脱水剤。
- (2) マンニッヒ変性物は、pH 3 におけるコロイド当量値が  $1.5 \text{ meq/g}$  以上で、pH 10 におけるコロイド当量値が  $-2 \sim 0 \text{ meq/g}$  であり、固有粘度  $[\eta]_{\text{IN-NaNO}_3}^{30^\circ}$  が  $4.0 (\text{dl/g})$  以上である特許請求の範囲第 1 項記載の汚泥脱水剤。
- (3) アニオン性有機高分子凝集剤は、pH 10 におけるマイナスのコロイド当量値の絶対値が  $0.7 \text{ meq/g}$  以上であり、固有粘度  $[\eta]_{\text{IN-NaNO}_3}^{30^\circ}$  が  $1.0 (\text{dl/g})$  以上である特許請求の範囲第 1 項または第 2 項記載の汚泥脱水剤。

(4) マンニッヒ変性物とアニオン性有機高分子凝集剤との重量比率が  $90:10 \sim 10:90$  である特許請求の範囲第 1 項ないし第 3 項のいずれかに記載の汚泥脱水剤。

(5) アニオン性有機高分子凝集剤は、ポリアクリルアミドの部分加水分解物、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの共重合物、アクリルアミドとビニルスルホン酸ナトリウムとの共重合物、およびアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムと 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの三元共重合物からなる群から選ばれる 1 種以上のものである特許請求の範囲第 1 項ないし第 4 項のいずれかに記載の汚泥脱水剤。

## 3. 発明の詳細な説明

この発明は、汚泥脱水剤に関するものである。下水、し尿または各種産業排水の処理において、余剰汚泥や凝集汚泥などの汚泥が発生する。このような汚泥の脱水剤として、従来は無機凝集

剤に代わり、近年、有機高分子凝集剤が使用されるようになった。汚泥中の懸濁固形物（以下、SSという。）を凝集する方法としては、カチオン性有機高分子凝集剤を単独添加する方法、アニオン性有機高分子凝集剤を添加して攪拌混合したのちカチオン性有機高分子凝集剤を添加する方法、カチオン性有機高分子凝集剤を添加して攪拌混合したのちアニオン性有機高分子凝集剤を添加する方法、カチオン性有機高分子凝集剤とアニオン性有機高分子凝集剤とを同時に添加する方法が知られている。カチオン性有機高分子凝集剤の単独添加の場合は、脱水後のケーキ含水率が高く、SS回収率が低くまた汚布を使用する脱水機において汚布とケーキとの剝離性が不十分なことが多かった。またカチオン性有機高分子凝集剤およびアニオン性有機高分子凝集剤を併用（順次添加、または同時添加）する場合には、ケーキ含水率、SS回収率、剝離性などが多少改善する場合があるものの、凝集剤の溶解槽および貯槽、凝集反応槽などを複

数個必要とし、さらに両凝集剤の添加割合を制御しなければならない煩雑さがあった。また、カチオンおよびアニオン性有機高分子凝集剤を同時添加する際、同一の溶解槽に両者を投入し薬液を調製する方法をとると不溶化してしまうこともあった。

本発明は、このような状況下で、取扱いが容易で、凝集脱水効果の優れた汚泥脱水剤を提供することを目的とする。

本発明は、ポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物と、アニオン性有機高分子凝集剤とを有効成分として含有することを特徴とする汚泥脱水剤である。

本発明において処理対象となる汚泥は、し尿の嫌気性消化汚泥、し尿の好気性消化汚泥、し尿浄化槽汚泥、し尿消化脱脂液、下水、各種産業廃水の活性汚泥処理における余剰汚泥、下水の最初沈殿池汚泥、し尿、下水等の三次処理で発生する凝集汚泥、各種産業廃水の凝集汚泥などがあるが、これに限定されるものではない。

これらの汚泥は単独または混合されて処理される。

本発明におけるポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、ポリアクリルアミド系ポリマーにアミンとアルデヒドとを作用させて製造されるが、ポリアクリルアミド系ポリマーとしては、ポリアクリルアミド、ポリメタクリルアミド、アクリルアミドとメタクリルアミドとの共重合体、またはアクリルアミドおよび／あるいはメタクリルアミドと、これと共重合し得る他の単量体との共重合体がある。アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、エチルメチルアミンなどが挙げられるが、ジメチルアミンなどの第二級アミンが好ましい。アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドが挙げられる。

ポリアクリルアミド系ポリマーを高pH下（pH10～12程度）に、上記したアミンとアルデヒドを作用させてマンニッヒ変性すると、ポ

リマーは官能基としてアミノメチルアミド基、アミド基、カルボキシル基、およびメチロール基などを有する。これらの官能基のうち、アミノメチルアミド基は、カチオン性であり、またカルボキシル基はアニオン性である。カチオン性およびアニオン性の程度は通常コロイド当量値で示され、本発明におけるポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、カチオン性の度合としてpH3におけるコロイド当量値が1.5 meq/g以上であり、またアニオン性の度合としてpH10におけるコロイド当量値が-2～0 meq/gであることが好ましい。また、このマンニッヒ変性物は、固有粘度( $\eta$ )<sub>IN- $\text{NaNO}_3$</sub> <sup>30°C</sup>が4.0 (dl/g)以上であることが好ましい。コロイド当量値および固有粘度が上記の範囲からはずれると、凝集脱水効果が低下する。

アニオン性有機高分子凝集剤は、特に限定されず、例えばポリアクリルアミドの部分加水分解物、アクリルアミドとアクリル酸ナトリウムとの共重合物、アクリルアミドとビニルスルホ

ン酸ナトリウムとの共重合体、およびアクリルアミドとアクリル酸ナトリウムと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとの三元共重合体などが挙げられ、これらの混合物も使用できる。アニオン性有機高分子凝集剤は、pH 10におけるマイナスのコロイド当量値の絶対値が0.7 meq/g以上であり、固有粘度( $\eta$ ) $_{\text{IN-NaNO}_3}^{30^\circ}$ が10 (dl/g)以上であるものが好ましい。

本発明は、前述のポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物とアニオン性有機高分子凝集剤とを有効成分として含有する汚泥脱水剤であるが、両者の比率は汚泥の種類によって異なるが通常、重量基準で90:10~10:90が好ましく、さらに好ましくは80:20~20:80である。この範囲からはずれると凝集脱水効果が低下する。

本発明の汚泥脱水剤の添加量は、汚泥の性状(pH、SS、VSS、電気伝導度など)によって異なるが、一般的には、0.5~6 wt% (対SS)程度

の場合に比べ凝集効果も優れている。

ポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は0.1~2%程度の水溶液とするとpHが10程度と高く、このpH値ではカチオン性を示さないで、アニオン性有機高分子凝集剤と共に同じ水中に溶解しても不溶化して凝固体を形成することはない。ポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物を酸塩としたものなどその水溶液のpHが高くない場合は、水溶液pHが10程度となるように炭酸塩や重炭酸塩を予め配合しておくともよい。また溶媒となる水のpHを高めておいてもよい。しかし、マンニッヒ変性物をさらに四級化したものは高pHでもカチオン性を示し、本発明には使えない。

本発明の汚泥脱水剤を汚泥に添加して攪拌すると、pHは汚泥のpHと低く保たれているのでポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物は、カチオン性を帯び、これが汚泥中のSSの負荷を中和するとともに、この中和により生成した微細フロックはアニオン性有機高分子凝集剤に

とする。

本発明の汚泥脱水剤の添加方法としては①ポリアクリルアミド系ポリマーのマンニッヒ変性物とアニオン性有機高分子凝集剤とを別々に同一の溶解槽の水中に投入し、0.1~2%程度の水溶液とし、これを汚泥に添加する方法と、②両者の混合物を水中に投入し水溶液とし、これを添加する方法と、③それぞれを別々に水溶液とし、これを混合して添加する方法があるが、特に②の方法は、汚泥の性状に合せて予め配合割合の定められたマンニッヒ変性物とアニオン性有機高分子凝集剤との混合物を選択することにより、取扱が容易で、しかも汚泥と汚泥脱水剤との凝集反応が均一に行われるので好ましい方法である。

このように本発明はカチオン性有機高分子凝集剤とアニオン性有機高分子凝集剤とを汚泥に添加する前に混合するものであり、予め混合しても両凝集剤が反応して不溶性物を生成することとはなく、また汚泥に両凝集剤を別々に添加す

より粗大で強固なフロックとなる。このフロックは浮遊性、脱水性に優れる。

凝集時の攪拌は、攪拌槽における攪拌羽根による攪拌に限らず、配管中の流れによるものでもよい。攪拌機を備えた攪拌槽の場合、目安として攪拌羽根の周速を0.5~5 m/secとする。

以上の凝集により生成したフロックをそのまま、または分離水を除去したのち、脱水機に供給し、従来法と同様にして脱水を行う。脱水機としては遠心脱水機、真空脱水機、ベルトプレス型脱水機、スクリーンプレスまたはフィルタプレス等の従来より使用されている脱水機が使用可能である。

なお、本発明の汚泥脱水剤は、硫酸バンド、ポリ塩化アルミニウム、塩化第二鉄などの無機凝集剤またはジメチルアミノエチルメタクリレート単独重合体や、これとアクリルアミドとの共重合体などのカチオン性有機高分子凝集剤と併用することもできる。

本発明の汚泥脱水剤は、カチオン性成分とア

ニオン性成分の両方を含むけれども、不溶化することなく同一の溶解槽で溶解できるなど取扱が容易で、しかも濃集脱水効果が優れている。

次に本発明の実施例について説明する。各実施例において使用した、ポリアクリルアミドをジメチルアミンとホルムアルデヒドとでマンニッヒ変性したものおよびアニオン性有機高分子凝集剤はそれぞれ表-1および表-2の通りである。

表 - 1.

	組 成	コロイド含量値		固有粘度 〔η〕30% 1N-NaNO <sub>3</sub>
		pH3における (meq/g)	pH10における (meq/g)	
M1	ポリアクリルアミドのジメチルアミンとホルムアルデヒドとによるマンニッヒ変性物	+4.2	-0.4	6.2
M2	"	+3.5	-1.0	7.0
M3	"	+1.8	-1.0	8.2
M4	"	+1.0	-1.0	1.0
M5	"	+4.3	-0	1.0
M6	"	+5.7	-1.8	1.0
M7	"	+3.0	-2.8	9.5
M8	"	+4.5	-0.4	4.0
M9	ポリアクリルアミドのジメチルアミンとホルムアルデヒドとによるマンニッヒ変性物のナトリウム塩	+1.2	+0.4	7.0
C	アクリルアミドとジメチルアミノエチルメタクリレートとのコポリマー	+1.7	+0.4	11.5

## 実施例 1.

し尿の生物処理水を硫酸アルミニウムにより濃集浮上処理した際発生する三次処理汚泥(pH 6.6、SS:2.3%、VSS:6.0%対SS、電気伝導度700μS/cm)に表-1のマンニッヒ変性物M2と表-2のアニオン性有機高分子凝集剤A5とを1:1(重量比)で混合した粉末の汚泥脱水剤を水溶液の形で給泥配管中に添加したのち、遠心脱水機HS405L(石川島播磨重工業株式会社製)により遠心力3500Gで脱水処理した。結果を表-3に示す。また、比較のため、M2およびA5をそれぞれ単独添加した場合、M2、A5の順に添加した場合、A5、M2の順に添加した場合、およびC(従来、これを単独添加して処理していた)を添加した場合も併せて表-3に示す。

アニオン性 有機高分子 凝集剤	組 成	pH10における コロイド含量値 (meq/g)	固有粘度 〔η〕30% 1N-NaNO <sub>3</sub>
A1	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	-0.1	2.0
A2	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	-1.0	2.0
A3	アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドと2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸ナトリウムとのターポリマー	-1.5	2.0
A4	アクリル酸ナトリウムとアクリルアミドとのコポリマー	-2.6	2.0
A5	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	-5.0	3.0
A6	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	-7.5	2.0
A7	ポリアクリルアミドの部分加水分解物	-2.6	1.0

表 - 3

	凝集剤および添加量(%)対SS		SS 回収率 (%)	脱水ケーキ 含水率 (%)
	第一の添加	第二の添加		
本 発 明	M2 1.1 A5 1.1	—	99.5	8.6
比 較 例	M2 2.2	—	3.0	9.2
	A5 2.2	—	1.0以下	9.2以上
	M2 1.1	A5 1.1	2.0	9.2以上
	A5 1.1	M2 1.1	8.0	9.1
	C 2.2	—	7.5	9.1

本発明は、SS回収率、脱水ケーキ含水率においてともに優れていることがわかる。

## 実施例 2.

実施例1と同じ汚泥を200mlとり、これに表-4に示したマンニッヒ変性物と、アニオン性有機高分子凝集剤A4とを1:1(重量比)

て混合してなる粉末の汚泥脱水剤を水溶液の形で対SS 2.2%添加してヌッチェテストを行った。攪拌は、攪拌機（二枚平羽根）により500rpm（周速2m/sec）で30秒間行い、フロックを生成させたのち、100メッシュナイロン濾布を敷いたプフナーロート上に注ぎ、20秒後の濾液層を測定した。結果を表-4に示す。

フロック径も併せて表-4に示す。

表 - 4

試験 No	汚泥脱水剤のマン ニッヒ変性物成分	フロック径 (mm)	20秒後の 濾液量(ml)	評価	(備考) マンニッヒ変性物 成分の物性等
1	M1	4	130	◎	pH3におけるコロイド 当量値 +4.2
2	M2	5	145	◎	同 +3.5
3	M3	4.5	140	◎	同 +1.8
4	M4	2	80	△	同 +1.0
5	M5	4.5	142	◎	pH10におけるコロイド 当量値 -0
6	M6	2.0	100	○	同 -1.8
7	M7	1.5	70	△	同 -2.8
8	M8	2.0	100	○	同 -4
9	M9	ポリマー溶解時に白色固 形物が生成し、適用不可		×	pH10におけるコロイド 当量値 +0.4
10	C	1.0	60	△	Cの単独添加 (2.2%対SS)

注) ◎:優, ○:良, △:可, ×:不可

テストを行った。結果を表-5に示す。

表 - 5

試験 No	汚泥脱水剤中のア ニオン性有機高 分子凝集剤成分	フロック径 (mm)	20秒後の 濾液量(ml)	評価	(備考) アニオン性有機高 分子凝集剤成分の物性等
1	A1	1.0	80	△	pH10におけるコロイド 当量値 -0.1 (meq/g)
2	A2	1.5	110	○	同 -0.7
3	A3	2.5	120	◎	同 -1.5
4	A4	3.0	140	◎	同 -2.6
5	A5	4.5	150	◎	同 -5.0
6	A6	1.5	100	○	同 -7.5
7	A7	1.5	110	○	同 -1.5
8	A8	0.75	90	○	同 -1.0
9	M2	0.5	60	△	M2の単独添加 (1.5%対SS)
10	C	1.0	80	△	Cの単独添加 (1.5%対SS)
11	A5	0.3mm 以下	30ml 以下	×	A5の単独添加 (1.5%対SS)

試験№1～4の結果から、汚泥脱水剤のマンニッヒ変性物成分は、カチオン性の割合が高い程、すなわち、pH3におけるコロイド当量値が+1.5meq/g以上の方が濾過脱水性に優れることがわかり、また試験№5～7の結果からアニオン性の割合は低い程、すなわち、pH10におけるコロイド当量値が-2～0meq/gのものが好ましいことがわかる。また、試験№8およびその他からマンニッヒ変性物成分は固有粘度(η)<sup>30℃</sup><sub>1N-NaNO<sub>3</sub></sub>が4(dg/g)以上のものが好ましいことがわかる。

### 実施例 3.

食品製造工場廃水の活性汚泥処理に伴ない発生した余剰汚泥(pH6.9、SS:1.9%、VSS:8.8%対SS、電気伝導度2500μS/cm)の200mlに、マンニッヒ変性物M2と、表-5のアニオン性有機高分子凝集剤とを1:1(重量比)で混合してなる粉末の汚泥脱水剤を水溶液の形で対SS1.5%添加し、実施例2と同様にヌッチェ

試験№1～6の結果から汚泥脱水剤中のアニオン性有機高分子凝集剤成分は、pH10におけるマイナスのコロイド当量値の絶対値が0.7meq/gより大きいものが好ましく、また試験№7、8から、固有粘度(η)<sup>30℃</sup><sub>1N-NaNO<sub>3</sub></sub>が10程度と低いものも濾過脱水性が優れていることがわかる。

### 実施例 4.

厨房廃水のポリ塩化アルミニウムによる凝集処理で発生した汚泥(pH6.7、SS:0.9%、VSS:8.3%対SS、電気伝導度3200μS/cm)の200mlに、マンニッヒ変性物M2とアニオン性有機高分子凝集剤A5とを表-6の配合比(重量)で混合した粉末汚泥脱水剤を水溶液の形で1.5%対SS添加し、実施例2と同様にヌッチェテストを行った。結果を表-6に示す。また、比較のため、M2およびA5をそれぞれ単独添加の場合(試験№4、5)、それぞれを別々に溶解して別々に同時に添加した場合(試験№6)、

順次添加した場合(試験№7,8)の結果も表-6に示す。

表 - 6

試験 №	汚泥脱水剤の配合比 M2:A5	フロック量 (mg)	20秒後の 濾液量(ml)	評 価
本 発 明	1 80:20	2.0	100	○
	2 50:50	3.0	130	◎
	3 20:80	4.5	90	○
比 較 例	4 100: 0	0.5	30以下	×
	5 0:100	0.3以下	30以下	×
	6 50:50 (注1)	1.0	60	△
	7 50:50 (注2)	0.5	40	×
	8 50:50 (注3)	1.0	60	△

注1) 別々に溶解して同時添加。

注2) 別々に溶解してM2、A5の順に添加。

注3) 別々に溶解してA5、M2の順に添加。

表-6から汚泥脱水剤中のマンニツと変性物とアニオン性有機高分子凝集剤は80:20~20:80が好ましいことがわかる。

出 願 人 栗田工業株式会社